

= US 2004/0101730  
US 7,258,941

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-31232

(P2003-31232A)

(43) 公開日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-131165(P2002-131165)	(71) 出願人	000000206 宇部興産株式会社 山口県宇部市大字小串1978番地の96
(22) 出願日	平成14年5月7日 (2002.5.7)	(72) 発明者	平野 徹治 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部 興産株式会社宇部研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2001-137549(P2001-137549)	(72) 発明者	前田 三夫 山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部 興産株式会社宇部研究所内
(32) 優先日	平成13年5月8日 (2001.5.8)	(74) 代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用高分子電解質及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 安価で耐久性があり、且つプロトン伝導性に対する湿度及び温度の影響の少ないスルホン化芳香族ポリエーテルスルホン系固体高分子型燃料電池用高分子電解質、及び、該高分子電解質を用いた固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜、並びに該高分子電解質及び高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 スルホン酸基を含有する親水性セグメントとスルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとからなり、疎水性セグメントの重量分率W1と親水性セグメントの重量分率W2との比が、 $0.6 < W2/W1 < 2.0$ の範囲にある芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

(2)

## 【特許請求の範囲】

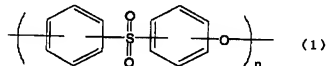
【請求項1】 スルホン酸基を含有する親水性セグメントとスルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとからなり、疎水性セグメントの重量分率 $W1$ と親水性セグメントの重量分率 $W2$ との比が、 $0.6 < W2/W1 < 2.0$ の範囲にある芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

【請求項2】 疎水性セグメントの重量分率 $W1$ と親水性セグメントの重量分率 $W2$ との比が、 $0.7 < W2/W1 < 2.0$ の範囲にある請求項1記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

【請求項3】 スルホン酸基を含有する親水性セグメントが、水溶性である請求項1又は2記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

\* 【請求項4】 疎水性セグメントが、下記化学式(1)で示される構造単位からなる請求項1～3の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

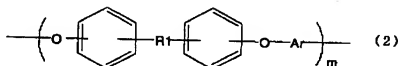
【化1】



(式中、 $n$ は3～1500の整数を示す。)

10 【請求項5】 親水性セグメントが、下記化学式(2)で示される構造単位がスルホン化されているセグメントからなる請求項1～4の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

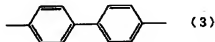
【化2】



(式中、 $R1$ はC(=O)又はS(=O)<sub>2</sub>を示し、 $A_r$ は二価の芳香族残基を示し、 $m$ は3～1500の整数を示す。)

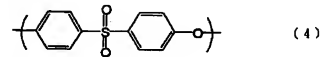
【請求項6】 化学式(2)において、 $A_r$ が下記化学式(3)で示されるものである請求項5記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

【化3】



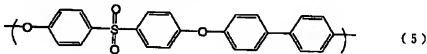
20 ※水性セグメントが、下記化学式(5)で示され且つ下記化学式(6)で示される部分がスルホン化されている繰り返し単位を有するブロックからなり、芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体である請求項1～6の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

【化4】

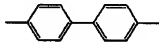


【請求項7】 疎水性セグメントが、下記化学式(4) 30 で示される繰り返し単位を有するブロックからなり、親水

【化5】



(6)



【請求項8】 イオン交換容量が0.8～2.5mmol/gである請求項1～7の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質。

【請求項9】 請求項1～8の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

【請求項10】 透過型電子顕微鏡による観察を9万倍で行ったとき、ドメインが観察されるミクロ相分離構造を有する請求項9記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

【請求項11】 隣り合うドメインの重心間の平均距離 50

40 又は平均ラメラ間距離が5～900nmであるミクロ相分離構造が観察される請求項10記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

【請求項12】 50℃で相対湿度90%の時のプロトン伝導度 $C_{90}$ と相対湿度40%の時のプロトン伝導度 $C_{40}$ との関係が、 $\log(C_{40})/\log(C_{90}) \leq 2.2$ である請求項9～11の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

【請求項13】 相対湿度90%で50℃の時のプロトン伝導度 $C_{t50}$ と90℃の時のプロトン伝導度 $C_{t90}$ との関係が、 $\log(C_{t50})/\log(C_{t90}) \leq 1$ 。

(3)

35である請求項9～12の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜。

【請求項14】 請求項1～8の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質及び／又は請求項9～13の何れかに記載の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン伝導性に対する湿度および温度の影響の小さな、燃料電池用に適した高分子電解質、及び該高分子電解質を用いた高分子電解質膜、並びに該高分子電解質及び高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、環境問題への対応として、燃料電池への期待が大きく高まり、特にプロトン伝導性の高分子電解質膜を用いた高分子型燃料電池は、低温で動作することが可能であり、また、小型軽量化の可能性があることから期待されている。高分子型燃料電池用の高分子電解質としては、例えばナフィオン（Nafion、デュポン社の登録商標。以下同様）に代表される超強酸基含有フッ素系高分子が知られている。しかし、超強酸基含有フッ素系高分子は、フッ素系のポリマーであるため非常に高価であり、また合成時及び廃棄時に環境への配慮が必要となる。

【0003】超強酸基含有フッ素系高分子が高価である問題に対し、より安価な非フッ素系ポリマーをベースとした高分子電解質膜についても、既にいくつか提案されている。特に、高分子電解質膜のコスト及び耐久性の点から芳香族ポリエーテルスルホン系のポリマーが知られている。

【0004】スルホン化ポリスルホン、スルホン化芳香族ポリエーテルスルホン及び芳香族ポリアルールエーテルスルホン系の高分子電解質の燃料電池への利用としては、ホモポリマーのスルホン化膜、架橋膜、ポリマーブレンド膜、無機酸ブレンド膜などが、Nolte R. et al, J. Membr. Sci., vol.83, 211 (1993)、Nolte R. et al, BHIR Group Conf. Ser. Publ., vol.3, 381 (1993)、特表平8-509571号公報（対応US5733678、EP698300）、特開平10-21943号公報、特開平11-116679号公報、Kerres J. et al, J. Membr. Sci., vol.139, 211 (1998)、Yen S-P. et al, Proc. Power Sources Conf., 38th, 469 (1998)、Walker M. et al, J. Appl. Polym. Sci., vol.74, 67 (1999)、Baradie B. et al, Macromol. Symp., vol.138, 85 (1999)、Kerres J. et al, J. New Mater. ElectroChem. Systems, vol.3, 229 (2000)、Kerres J.A., J. Membr. Sci., vol.185, 3 (2001)、Genova-Dimitrova P. et al, J. Membr. Sci., vol.185, 59 (2001)、Stoler E. J. et al, Proceedings of 36th Inter-

4

ciety Energy Conversion Engineering Conf., 975 (2001)、Kim Y. S. et al, Polymeric Mater: Sci. Eng., vol.85, 520 (2001)、Wang F. et al, J. Membr. Sci., vol.197, 231 (2002)などに開示されている。

【0005】さらに、特開平11-67224号公報などには、スルホン化芳香族ポリエーテルスルホン系高分子電解質膜を用いた膜／電極接合体が開示されている。特に、特開平11-116679号公報には、還元粘度が0.6～1.5 dL/gである前駆体ポリマーをスルホン化した高分子電解質が開示されている。また、特開平10-45913号公報（対応US6087031）には、イオン交換基当量重量が800～5000 g/molのスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンの高分子電解質が開示されている。また、特開平11-67224号公報には、スルホン化芳香族ポリアルールエーテルスルホンの電解質が開示されている。また、特開平10-21943号公報（対応US5985477、EP932213）には、イオン交換基当量重量が500～2500 g/molのスルホン化芳香族ポリエーテルスルホン共重合体の高分子電解質が開示されている。しかし、これらの公報では、具体的にはランダム共重合体やホモポリマーのブレンド物しか記載されておらず、スルホン酸基を有する親水性セグメントとスルホン酸基を有さない疎水性セグメントからなる芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体については記載されてなく、また、プロトン伝導度の湿度依存性についても言及されていない。

【0006】通常、固体高分子型燃料電池は、燃料（通常は水素）を加湿して水分を高分子電解質膜に供給し、高分子電解質膜が吸水した状態で使用される。従って、燃料の加湿状態の変化によって、プロトン伝導性が変化しない高分子電解質膜が好ましいが、すでに提案されているスルホン化ポリスルホン、スルホン化芳香族ポリエーテルスルホン及びスルホン化芳香族ポリアルールエーテルスルホン系の高分子電解質膜は、供給される燃料中の水分量（湿度）あるいは温度によってそのイオン伝導度が大きく変化するという問題を有していた。

【0007】特開平2-294338号公報にスルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を用いた複層イオン交換膜が開示されている。しかし、湿度あるいは温度の変化とプロトン伝導度の関係に関する記載はされていない。

【0008】また、特開2001-278978号公報（対応US20010021764）には、スルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロックと非スルホン化芳香族ポリエーテルスルホンブロックとからなるブロック共重合体が開示されている。しかし、燃料電池用電解質膜としての適用は記載されておらず、従って、プロトン伝導度の湿度及び温度依存性についても、なんら言及されていない。

(4)

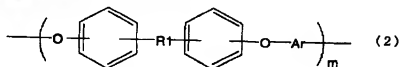
【0009】また、特開 2001-250567 号公報（対応 US 20010041279、EP 1113517）には、燃料電池用高分子電解質膜として、スルホン酸基含有ブロックとスルホン酸基を含有していないブロックとからなるブロック共重合体が開示されており、ランダムにスルホン酸基が導入された高分子電解質と比較してイオン伝導度は同等以上で、また、吸水量が少なく抑えられていることから、耐水性に優れていることが記載されている。しかし、プロトン伝導度の湿度依存性に関する記載はなく、前述の問題に対する解決策を類推することは困難である。また、特開 2001-250567 号公報には、該公報に記載のブロック共重合体は、共重合体全体に対してスルホン酸基を含有していないブロックが 60 重量%以上が好ましく、60 重量%より少ない場合は、耐水性が低下すると記載されている。しかし、同じ構造を有する高分子電解質ならば、一般的に、スルホン酸基の導入されたブロックが多い方がプロトン伝導度が高くなり好ましい。さらに、スルホン酸基含有ブロックとして、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどが記載されているが、好ましい構造としては記載されておらず、スルホン酸基含有ブロックとして芳香族ポリアリールエーテルスルホンを用いた場合については記載されていない。具体例の多くは、エポキシ樹脂からなるブロックが用いられており、これらのブロックは主鎖が脂肪族であるため、耐熱性が低下する問題がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、安価で耐久性があり、且つプロトン伝導性に対する湿度及び温度の影響の少ないスルホン化芳香族ポリアリールスルホン系固体高分子型燃料電池用高分子電解質、及び、該高分子電解質を用いた固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜、並びに該高分子電解質及び高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、スルホン酸基の導入された親水性セグメント



（式中、R1 は C(=O) または S(=O)<sub>2</sub> を示し、Ar は二価の芳香族残基を示し、m は 3～1500 の整数を示す。）

【0019】また、本発明の高分子電解質においては、上記の化学式（2）において、Ar が下記化学式（3）で示される芳香族ポリアリールエーテルスルホンであることが好ましい。

【0020】

【化8】

6

\* セグメントと導入されていない疎水性セグメントとからなるスルホン化芳香族ポリアリールスルホン系ブロック共重合体を用いることによって、プロトン伝導性に対する湿度及び温度の影響の少ない高分子電解質が得られることを見出し、本発明に到達した。

【0012】即ち、本発明は、スルホン酸基を含有する親水性セグメントとスルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとからなり、疎水性セグメントの重量分率 W1 と親水性セグメントの重量分率 W2 との比が、 $0.6 < W2/W1 < 2.0$  の範囲にある芳香族ポリアリールスルホンブロック共重合体からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池用高分子電解質を提供するものである。

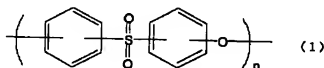
【0013】本発明の高分子電解質においては、疎水性セグメントの重量分率 W1 と親水性セグメントの重量分率 W2 との比が、 $0.7 < W2/W1 < 2.0$  の範囲にあることが好ましい。

【0014】また、本発明の高分子電解質においては、上記のスルホン酸基を含有する親水性セグメントが、水溶性であることが好ましい。

【0015】また、本発明の高分子電解質においては、上記の疎水性セグメントが、下記化学式（1）で示される構造単位からなることが好ましい。

【0016】

【化6】

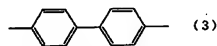


（式中、n は 3～1500 の整数を示す。）

【0017】また、本発明の高分子電解質においては、上記の親水性セグメントが、下記化学式（2）で示される構造単位がスルホン化されているセグメントからなることが好ましい。

【0018】

【化7】



【0021】また、本発明の高分子電解質においては、上記の疎水性セグメントが、下記化学式（4）で示される繰り返し単位を有する芳香族ポリアリールスルホンブロックからなり、上記の親水性セグメントが、下記化学式（5）で示され且つ下記化学式（6）で示される部分がスルホン化されている繰り返し単位を有するスルホン

(5)

8

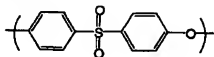
化芳香族アリールエーテルスルホンブロックからなる、芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体であることが好ましい。

【0023】

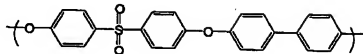
【化10】

【0022】

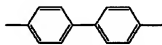
【化9】



(4)



(5)



(6)

【0024】また、本発明の高分子電解質においては、イオン交換容量が0.8~2.5mmol/gであることが好ましい。

【0025】また、本発明は、上記の本発明の高分子電解質を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜を提供するものである。

【0026】本発明の高分子電解質膜においては、透過型電子顕微鏡による観察を9万倍で行ったとき、ドメインが観察されるミクロ相分離構造を有することが好ましい。

【0027】また、本発明の高分子電解質膜においては、隣り合うドメインの重心間の平均距離又は平均ラメラ間距離が5~900nmであるミクロ相分離構造が観察されることが好ましい。

【0028】また、本発明の高分子電解質膜においては、50℃で相対湿度90%の時のプロトン伝導度C<sub>90</sub>と相対湿度40%の時のプロトン伝導度C<sub>40</sub>との関係が、Log(C<sub>40</sub>)/Log(C<sub>90</sub>) ≤ 2.2であることが好ましい。

【0029】また、本発明の高分子電解質膜においては、相対湿度90%で50℃の時のプロトン伝導度C<sub>t</sub>\*

\*50と90℃の時のプロトン伝導度C<sub>t</sub>90との関係が、Log(C<sub>t</sub>50)/Log(C<sub>t</sub>90) ≤ 1.35であることが好ましい。

20

【0030】また、本発明は、上記の本発明の高分子電解質及び/又は上記の本発明の高分子電解質膜を用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【0031】

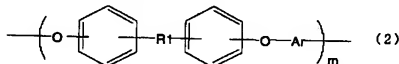
【発明の実施の形態】以下、本発明の固体高分子型燃料電池用高分子電解質、固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜、及び固体高分子型燃料電池について詳述する。

【0032】本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホン系ブロック共重合体は、(A)スルホン酸基を含有する親水性セグメントと、(B)スルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとからなるブロック共重合体である。

【0033】(A)スルホン酸基を含有する親水性セグメントは、下記化学式(2)で示される構造単位がスルホン化されているセグメントからなることが好ましい。

【0034】

【化11】



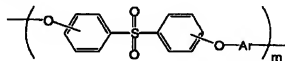
(2)

(式中、R1はC(=O)又はS(=O)<sub>2</sub>を示し、Arは二価の芳香族残基を示し、mは3~1500の整数を示す。)

上記化学式(2)において、R1はS(=O)<sub>2</sub>であることが好ましく、mは5~500の整数であることが好ましい。即ち、上記化学式(2)は、下式であることが好ましい。

【0035】

【化12】



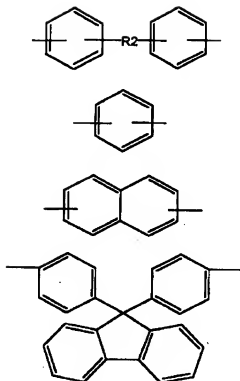
また、上記化学式(2)において、Arで示される二価の芳香族残基としては、下記のもの挙げられる。

50

(6)

【0036】

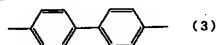
【化13】



(式中、R<sub>2</sub>は単結合又はOを示す。) これらの中でも、R<sub>2</sub>が単結合である下記化学式(3)で示されるものが好ましい。

【0037】

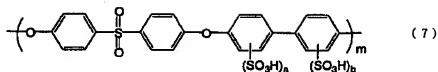
【化14】



【0038】スルホン酸基は、Arに導入されていることが好ましい。具体的な(A)スルホン酸基を含有する親水性セグメントの構造単位として、下記化学式(7)が特に好ましい。

【0039】

【化15】

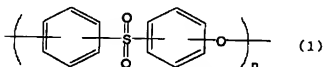


(式中、a及びbは独立に0又は1であり、両方が0となることはなく、mは3~1500の整数を示す。)

【0040】また、(B)スルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとしては、下記化学式(1)で示される構造からなることが好ましい。

【0041】

【化16】

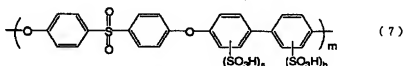


(式中、nは3~1500の整数を示す。)

特に、下記化学式(8)の構造の芳香族ポリエーテルスルホンであることが好ましい。

【0042】

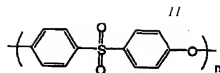
【化17】



(式中、a及びbは独立に0又は1であり、両方が0となることはなく、mは3~1500の整数を示す。)

【0045】

50



(8)

(式中、 $n$ は3～1500の整数、好ましくは5～500の整数を示す。)

【0046】本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体は、(A)スルホン酸基を含有する親水性セグメントと、(B)スルホン酸基を含有しない疎水性セグメントとの割合が、疎水性セグメントの重量分率 $W1$ と親水性セグメントの重量分率 $W2$ との比として、 $0.6 < W2/W1 < 2.0$ 、好ましくは $0.7 < W2/W1 < 2.0$ 、特に好ましくは $0.7 < W2/W1 < 1.8$ である。但し、重量分率 $W$ は、 $W = (\text{各セグメントの重量}) / (\text{ブロック共重合体の重量})$ という式で定義される。該重量分率の比が、上記の範囲より小さいと得られる高分子電解質のプロトン伝導度が低くなり、一方、上記の範囲より大きくなるとブロック共重合体が水溶性となり好ましくない。

【0047】また、(B)疎水性セグメントの芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体全体〔(A) + (B)〕に対する重量割合は、(B) / [(A) + (B)] で表わせば、好ましくは $0.33 < (B) / [(A) + (B)] < 0.63$ 、特に好ましくは $0.36 < (B) / [(A) + (B)] < 0.59$ である。該重量割合が上記の範囲より小さいとブロック共重合体が水溶性となり好ましくない。一方、上記の範囲より大きいと得られる高分子電解質のプロトン伝導度が低くなり好ましくない。

【0048】また、本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体のスルホン酸基は、イオン交換容量として、 $0.8 \sim 2.5 \text{ mmol/g}$  (イオン交換当量重量としては $400 \sim 1250 \text{ g/mol}$ ) が好ましく、特に $0.9 \sim 2.3 \text{ mmol/g}$  (イオン交換当量重量としては $435 \sim 1110 \text{ g/mol}$ ) であることが好ましい。

【0049】本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体の合成方法に特に制限は無く、例えば、(1)未スルホン化ブロック共重合体を得たのち、親水性セグメントのみをスルホン化する方法、又は(2)疎水性セグメントプレポリマーとスルホン化された親水性セグメントプレポリマーを、各々予め合成し、両者を反応させてブロック共重合体とする方法などにより合成することができる。導入されるスルホン基の位置や数については、何ら制限はない。

【0050】上記(1)の方法において、未スルホン化ブロック共重合体は、疎水性セグメントプレポリマーと、スルホン化されていない親水性セグメントプレポリマーを反応させて得ることができる。疎水性セグメントプレポリマーは、芳香族ポリエーテルスルホンを用いる

ことができる。例えば、R. N. Johnson 他、J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967) や特公昭46-21458号公報に開示されているように、二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類との反応によって合成することができる。

【0051】上記の芳香族ジハライド類としては、例えば、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(4-プロモフェニル)スルホン、ビス(4-ヨードフェニル)スルホン、ビス(2-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-フルオロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(2-メチル-4-クロロフェニル)スルホン、ビス(3,5-ジメチル-4-フルオロフェニル)スルホンなどを挙げることができる。単独あるいは2種以上を組み合わせてもよい。これらのなかで、好ましくは、ビス(4-クロロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホンを挙げるができる。

【0052】上記の二価フェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどを挙げることができる。中でも、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンが好ましい。

【0053】二価フェノールのジアルカリ金属塩は、上記の二価フェノールと、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の化合物との反応によって得ることができる。二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類の組み合わせは、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンのナトリウムあるいはカリウム金属塩とビス(4-クロロフェニル)スルホン又はビス(4-フルオロフェニル)スルホンとの組み合わせが好ましい。

【0054】二価フェノールのジアルカリ金属塩と芳香族ジハライド類の反応は、溶媒として、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒を用いることができる。反応温度は、 $140^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$  が好ましく、反応時間は、0.5時間～100時間が好ましい。

【0055】二価フェノール又は芳香族ジハライド類のどちらか一方を過剰に用いることにより、プレポリマーの分子量の調整及びブロック共重合体の合成に利用される末端基を形成することができる。あるいは、二価フェノール又は芳香族ジハライド類を等モル用い、例えば、フェノール、クレゾール、4-フルフェノール、3-フルフェノールなどの一価フェノールあるいは、4-クロロフェニルフェニルスルホン、1-クロロ-4-

(8)

13

ーニトロベンゼン、1-クロロー2-ニトロベンゼン、1-クロロー3-ニトロベンゼン、4-フルオロベンゾフェノン、1-フルオロー4-ニトロベンゼン、1-フルオロー2-ニトロベンゼン、1-フルオロー3-ニトロベンゼンなどの芳香族ハライドのどちらか一方を添加しても良い。

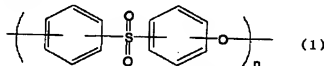
【0056】ブレポリマーの重合度は、3~1500の範囲であり、より好ましくは5~500の範囲である。重合度が3より小さいとブレポリマーを用いて合成されるブロック共重合体の特性が発現し難くなり、一方、1500を超えると後のブロック共重合体の合成が困難となる。

【0057】電子吸引性基と結合している芳香環はスルホン化されにくいので、疎水性セグメントのブレポリマーにおいては、C(=O)、S(=O)<sub>2</sub>などの電子吸引性基と芳香環が結合していることが好ましい。好ましい疎水性セグメントのブレポリマーは、下記化学式

(1)の構造を有するものである。

【0058】

【化20】



(式中、nは3~1500の整数を示す。)

【0059】上記(1)の方法において、親水性セグメントの末スルホン化ブレポリマーは、芳香族ジハライドと、芳香環が電子吸引性基と結合していない二価フェノールとから合成されていることが好ましい。芳香環が電子吸引性基と結合していない二価フェノールとしては、

ハイドロキノン、レゾルシノール、1,5-ジヒドロキ

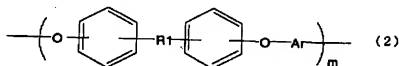
14

\* シナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどが挙げることができ、中でもハイドロキノン、レゾルシノール、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、4,4'-ビフェノール、2,2'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(2-ヒドロキシフェニル)エーテル、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンが好ましい。

【0060】芳香族ジハライドとしては、前述の疎水性セグメントブレポリマーの合成で用いたスルホン基を有する芳香族ジハライド以外に、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、2,4'-ジフルオロベンゾフェノンなどのケトン基を有する芳香族ジハライドを挙げることができる。もっとも好ましい親水性セグメントの末スルホン化ブレポリマーは、下記化学式(2)の構造を有するものである。

【0061】

【化21】



(式中、R1は、C(=O)又はS(=O)<sub>2</sub>を示し、Arは二価の芳香族残基を示し、mは3~1500の整数を示す。)

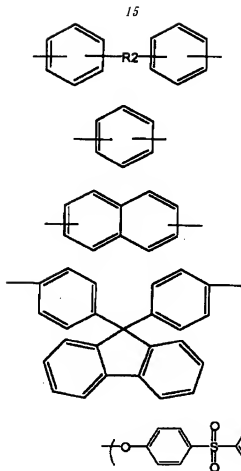
【0062】上記化学式(2)中のArで示される二価の芳香族残基は、下式の群から選ばれ、R2は単結合又はOを示す。

【0063】

【化22】

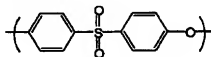


(9)



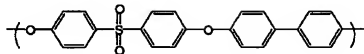
【0064】上記の疎水性セグメントプレポリマー及び未スルホン化親水性セグメントプレポリマーは、該当する構造を有する市販ポリマーを必要ならば分子量及び末端基を調節して用いてもよい。例えば、下記式(9)の構造を有する芳香族ポリエーテルスルホンである住友化学工業社製(商標スミカエクスル)、下記式(10)の構造を有する芳香族ポリアリールエーテルスルホンであるSolvay社製(商標レーデルR)などを挙げることができる。

10 【0065】  
【化23】



(9)

【0066】  
【化24】



(10)

【0067】市販ポリマーの分子量及び末端基の調節は、前述の二価フェノールアルカリ金属塩や前述の二価フェノールと、R. N. Johnson 他, J. Polym. Sci., A-1, Vol. 5, 2375 (1967) や特昭46-21458号公報に記載の芳香族ポリエーテルスルホン合成と同じ条件でエーテル交換反応させることにより行うことができる。

【0068】未スルホン化ブロック共重合体は、上記の疎水性セグメントプレポリマーと、親水性セグメント未スルホン化プレポリマーとを反応させることにより合成される。疎水性セグメントプレポリマーは、ハロゲン末端基又はフェノールアルカリ金属塩末端基を有することが好ましい。反応は、前述の溶媒を用いて、反応温度140℃～320℃、反応時間0.5時間～100時間の条件で行うことができる。この反応は、例えば、Z. Wu他, Angew. Makromol. Chem., Vol. 173, 163 (1989)、Z. Wang他, Polym. Int., vol. 50, 249 (2001) などに記載されている。

【0069】また、両方ともフェノールアルカリ金属塩末端基のセグメントプレポリマーを、連結剤を用いて、同様な方法で反応しても合成することができる。このような連結剤としては、例えば、前述の芳香族ジハライド

スルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホンなどのフッ素の芳香族ジハライドが反応性が高く、好ましい。

【0070】上記の得られた未スルホン化ブロック共重合体をスルホン化する方法としては、90～98%濃硫酸などのスルホン化剤を用いて、室温で1～100時間攪拌するなどの条件で行うことができる。電子吸引性基と芳香環が結合している疎水性セグメントは、スルホン化されにくいので、親水性セグメントのみをスルホン化することができる。

【0071】上記の方法は例えば、特開昭61-36781号公報、特公平1-54323号公報、特公平2-17571号公報などに記載されている。

【0072】また、本発明の高分子電解質を構成する芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体は、上記の(1)の方法、以外に(2)疎水性セグメントプレポリマーとスルホン化された親水性セグメントプレポリマーを、各々予め合成し、両者を反応させブロック共重合体とする方法で製造することができる。この場合、スルホン化された親水性セグメントプレポリマーは、前述の未スルホン化親水性セグメントプレポリマーをスルホン化して得ることができる。また、親水性セグメントプレポリマーは、電子吸引性基と結合していない芳香環のみならず、結合している芳香環がスルホン化されてよい。

【0073】また、例えば、M. Ueda他, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.

m., Vol. 31, 853 (1993) などに記載のナトリウム5, 5'-スルホンビス(2-クロロベンゼンスルホネート)やF. wang他, Macromol. Chem. Phys., Vol. 199, 1421 (1998)に記載のナトリウム5, 5'-カルボニルビス(2-フルオロベンゼンスルホネート)のようなすでにスルホン化された芳香族ジハライドを用いて合成されたスルホン化親水性セグメントブレポリマー、例えば、特開2001-278978号公報に記載されているように用いることもできる。この場合、疎水性セグメントブレポリマーは、前述の疎水性セグメントブレポリマーだけでなく、電子吸引基が結合していない芳香環を有するものでもよく、例えば、前述の親水性セグメント未スルホン化ブレポリマーも用いることができる。

【0074】本発明の高分子電解質膜は、上記芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体からなる本発明の高分子電解質を用いて製膜されたものである。本発明の高分子電解質膜は、透過型電子顕微鏡による観察を9万倍で行ったとき、ドメインが観察されるマイクロ相分離構造を形成するものであり、好ましくは、隣り合うドメインの重心間の平均距離又は平均ラメラ間距離が6〜90 nm、さらに好ましくは10〜80 nmであるマイクロ相分離構造が観察されるものである。

【0075】前述のようにして得られた芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を、本発明の固体高分子型燃料電池用高分子電解質膜として製膜する方法に特に制限はなく、例えば、芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体を、ジメチルスルホキシド、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジフェニルスルホンなどの極性溶媒に溶解し、支持体上に流延後、極性溶媒を蒸発除去することによって製膜される。この時の膜厚は、5〜200 μm、好ましくは10〜150 μmである。5 μmより薄い膜の取扱いが難しく、また、200 μmより厚いと燃料電池にしたときの発電効率が低下するため好ましくない。

【0076】本発明の高分子電解質膜は、必要ならば、本発明の特性を損なわない限り、スルホン酸基の一部が金属塩となってもよい。また、線維、多孔膜などで補強することができる。さらに、必要ならば、リン酸、次亜リン酸、硫酸などの無機酸あるいはそれらの塩、炭素数1〜14のパーフルオロアルキルスルホン酸あるいはそれらの塩、炭素数1〜14のパーフルオロアルキルカルボン酸あるいはそれらの塩、白金、シリカゲル、シリカ、ゼオライトなどの無機物、他の高分子をブレンドすることもできる。

【0077】本発明の高分子電解質膜は、プロトン伝導度が温度の影響の小さいことに特徴がある。即ち、50℃で相対湿度90%の時のプロトン伝導度C<sub>90</sub>と相対湿

度40%の時のプロトン伝導度C<sub>40</sub>との関係が、好ましくはLog(C<sub>40</sub>)/Log(C<sub>90</sub>) ≤ 2.2である。

【0078】このように、プロトン伝導性の湿度依存性が小さく、低湿度でも低下しにくいため、燃料電池の起動時など水分供給が不十分でも発電量が低下しにくく、自動車用燃料電池に適用する場合、起動時間が短いなどの効果をも有している。さらに、このことは、水分や湿度の管理が容易である効果も有している。

【0079】また、本発明の高分子電解質膜は、相対湿度90%で50℃の時のプロトン伝導度C<sub>t50</sub>と90℃の時のプロトン伝導度C<sub>t90</sub>の関係が、好ましくは、Log(C<sub>t50</sub>)/Log(C<sub>t90</sub>) ≤ 1.35であり、温度の影響の小さい特徴を有している。

【0080】本発明の高分子電解質膜について、プロトン伝導度の湿度依存性が小さくなるのは、上記のマイクロ相分離構造を形成している親水性セグメント相が、低湿度時でも多くの水を含むことから、プロトンの有効な移動「経路」となり、低湿度時のプロトン伝導度の低下が抑えられるためであると推察される。それに対し、ホモポリマーのスルホン化物やランダム共重合体では、湿度が低くなることと全体の吸水量が均等に低下するために、また、スルホン化ポリマーと未スルホン化ポリマーのブレンドでは、大きく相分離してプロトンの移動「経路」が十分に形成されないために、ブロック共重合体と比較して、低湿度時のプロトンの移動の抵抗が大きくなり、プロトン伝導度が大きく低下すると考えられる。

【0081】本発明の高分子電解質及び/又は高分子電解質膜を用いた燃料電池の製造方法は、特に制限はなく、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、膜-電極接合体は、白金、白金-ルテチウム合金、白金-すず合金あるいはその微粒子をカーボンなどの担持体上に分散担持させたものを触媒としてガス拡散電極を高分子電解質膜に直接形成する方法、ガス拡散電極と高分子電解質膜をホットプレスする方法、あるいは、接着剤により接合する方法などの方法により製造できる。

【0082】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例及び比較例中に示した測定値は以下の方法で測定した。

【0083】1) 芳香族ポリエーテルスルホンのηsp/c(還元粘度)の測定

N-メチル-2-ピロリドンを溶媒として、0.5g/dLの濃度で、ウベローデ粘度計を用い、25℃の温度で測定し、次式(1)を用いて計算した。

【0084】

【数1】

$$\eta_{sp/c} = \frac{t_s - t_0}{t_0} \frac{1}{c} \quad (1)$$

(ここで、 $t_s$  は溶液の測定時間、 $t_0$  は溶媒の測定時間、 $c$  は溶液濃度を示す。)

#### 【0085】2) プロトン伝導度の測定

恒温恒湿機中で、図1に示すような治具に、膜を挟み、所定の温度、湿度の条件下で、日置電機(株)製3532 LCRハイテスタを用いて、複素インピーダンス測定によりプロトン伝導度を求めた。

【0086】湿度とプロトン伝導度の関係は、50℃における相対湿度40%でのプロトン伝導度 $C_{40}$ と90%でのプロトン伝導度 $C_{90}$ から、 $\log(C_{40})/\log(C_{90})$ により算出した。一方、温度とプロトン伝導度の関係は、相対湿度90%における50℃でのプロトン伝導度 $C_{t50}$ と90℃でのプロトン伝導度 $C_{t90}$ から、 $\log(C_{t50})/\log(C_{t90})$ により算出した。

#### 【0087】3) イオン交換容量の測定

試料を含有量の明確な水酸化ナトリウム水溶液中で16時間、室温で攪拌後、ろ別した。ろ液を、0.01Nの塩酸水溶液で滴定することによって、消費された水酸化ナトリウム量を求め、イオン交換容量を算出した。

#### 【0088】4) 透過型電子顕微鏡観察

膜を厚み方向に切った薄片を作成し、日本電子(株)JEM-200CXを用いて、90000倍で観察を行った。

#### 【0089】(実施例1)

ポリマーa(疎水性セグメントブレポリマー)の重合攪拌機、水分定量器、温度計、窒素導入管の付いた4つ口フラスコ中に、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン5.1g、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン50g及び炭酸カリウム36gを仕込み、N、N-ジメチルアセトアミド300mLとトルエン200mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しポリマーaを得た。得られたポリマーの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.42であった。

【0090】ブロックポリマーBP-1(芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体)の重合  
ビス(4-フルオロフェニル)スルホン25.3g、4,4'-ビフェノール18.9g及び炭酸カリウム18gを仕込み、N、N-ジメチルアセトアミド150mLとトルエン100mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマーb溶液を調整した。別に、ポリマーa2.6gをN、N-ジメチルアセトアミド150mLとトルエン100mLに添加して窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、ポリマーa溶液を調整した。ポリマーa溶液をポリマーb溶液に添加し、160℃で、1時間攪拌した。溶液を多量の水に

投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しブロックポリマーBP-1を得た。得られたポリマーの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.63であった。

【0091】ブロックポリマーBP-1のスルホン化  
ブロックポリマーBP-1、10gを98%硫酸100mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマーBPS-1を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.78mmol/g(562g/mol)であった。H-NMRから、疎水性セグメントの重量分率W1と親水性セグメントの重量分率W2の比、W2/W1は、0.98であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、0.51であった。

【0092】また、後述の方法で得られた膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。また、TEM写真で黒く観察されるドメインの隣り合うドメイン重心間の平均距離は、8.7nmであった(図2を参照)。

【0093】ポリマーBPS-1を20重量%となるようにN、N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延、60℃で2時間、140℃で5時間減圧乾燥し、膜厚50 $\mu$ mのBPS-1膜を得た。水洗を2回行った後、50℃で相対湿度を変化させて測定したBPS-1膜のプロトン伝導度を表1に示す。これをグラフで表せば、図4のようになり、実施例1のブロック共重合体は、比較例1のランダム重合体及び比較例2のブレンドポリマーと比較して、低湿度状態でのプロトン伝導度の相対的に高いことがわかる。相対湿度90%で測定温度を変化させて測定したBPS-1膜のプロトン伝導度を表2に示す。BPS-1膜を、100℃、5時間、熱水中で煮沸後、取り出した直後の吸水膜は、強度を十分保持していた。また、煮沸後、乾燥した膜の重量は、煮沸前の膜とほとんど同じであり、煮沸による膜の重量変化もなかった。

#### 【0094】(比較例1)

ランダムコポリマーRP-1の重合  
ビス(4-フルオロフェニル)スルホン5.1g、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン25.4g、4,4'-ビフェノール18.9g及び炭酸カリウム36gを仕込み、N、N-ジメチルアセトアミド300mLとトルエン200mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してランダムコポリマーRP-1を得た。得られたポリマーの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.55であった。

【0095】ランダムコポリマーRP-1のスルホン化

(12)

21

ランダムコポリマー-RP-1、1.0 gを98%硫酸100 mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマー-RPS-1を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.73 mmol/gであり、H-NMRから、スルホン化された4,4'-ビフェノールとビス

(4-フルオロフェニル)スルホンから得られた単位構造の重量分率は、0.95であった。また、後述の方法で得られた膜のTEM観察で、相分離構造が観察されなかったことからランダム共重合体であることを確認した。ポリマー-RPS-1を実施例1と同様に製膜し、膜厚50  $\mu$ mのRPS-1膜を得た。50℃で相対湿度を変化させて測定したのプロトン伝導度を表1に示す。相対湿度90%で測定温度を変化させて測定したRPS-1膜のプロトン伝導度を表2に示す。

【0096】(参考例1)

ホモポリマー-Bの重合

芳香族ジハライドと二価フェノールを等モルとした以外は、実施例1と同様にポリマー-bを合成し、溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、減圧乾燥してポリマー-bのホモポリマー-Bを得た。得られたホモポリマー-Bの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.58であった。

【0097】ホモポリマー-Bのスルホン化

このホモポリマー-B 1.0 gを98%硫酸100 mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の1N塩酸に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を0.5N塩酸中で2回洗浄し、80℃で減圧乾燥しスルホン化されたホモポリマー-Bを得た。このポリマーは、水溶性であった。得られたポリマーのイオン交換容量は、3.5 mmol/gであった。

【0098】(比較例2)

ホモポリマー-Aの重合とホモポリマー-AとBのブレンド膜の製膜

芳香族ジハライドと二価フェノールを等モルとした以外は、実施例1と同様にポリマー-aのホモポリマー-Aを合成した。得られたホモポリマー-Aの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.61であった。ホモポリマー-A 5 gと参考例1で合成したスルホン化されたホモポリマー-B 5 gを20重量%となるようにN、N-ジメチルアセトアミドに室温で溶解し、実施例1と同様に製膜し、ホモポリマー-Aとスルホン化されたホモポリマー-Bのブレンド物からなる膜厚50  $\mu$ mの膜を得た。このとき、ホモポリマー-Aとスルホン酸基を有するホモポリマー-Bとの重量分率は1.0であり、イオン交換容量は1.75 mmol/gである。50℃で相対湿度を変化させて測定したのプロトン伝導度を表1に示す。

【0099】(実施例2)

22

ブロックポリマー-BP-2、(芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体)の重合

ビス(4-クロロフェニル)スルホン18.2 g、4,4'-ビフェノール12 g及び炭酸カリウム11.6 gを仕込み、N、N-ジメチルアセトアミド150 mLとトルエン100 mLを添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、その温度で3時間攪拌してポリマー-c溶液を調整した。別に、実施例1で合成したポリマー-a 5.5 gをN、N-ジメチルアセトアミド150 mLとトルエン100 mLに添加して窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら165℃まで昇温し、ポリマー-aの溶液を調整した。ポリマー-aの溶液をポリマー-c溶液に添加し、170℃で、2時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しブロックポリマー-BP-2を得た。得られたポリマーの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.53であった。

【0100】ブロックポリマー-BP-2のスルホン化  
ブロックポリマー-BP-2、1.0 gを98%硫酸100 mLに溶解し、室温で24時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマー-BPS-2を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.51 mmol/g (66.2 g/mol)であった。H-NMRから、疎水性セグメントの重量分率W1と親水性セグメントの重量分率W2の比W2/W1は、0.75であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、0.57であった。また、得られた膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。ポリマー-BPS-2を20重量%となるようにN、N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延、60℃で2時間、140℃で5時間減圧乾燥し、膜厚50  $\mu$ mのBPS-2膜を得た。この膜を、1N-NaOH水溶液に、2時間浸漬し、イオン交換水で2回水洗した。さらに、1N-HClに、2時間、室温で浸漬後、イオン交換水で水洗を3回行い、洗浄水が中性であることを確認後、乾燥した。この膜のイオン交換容量は1.53 mmol/gであった。この処理後の膜のTEM観察でも、相分離構造が見られた。50℃で相対湿度を変化させて測定したBPS-2膜のプロトン伝導度を表1に示す。これをグラフで表せば、図4のようになる。

【0101】表1、表2及び図4から明らかなように、実施例1及び実施例2のブロック共重合体は、比較例1のランダム重合体及び比較例2のブレンドポリマーと比較して、いずれの湿度及び温度条件でもプロトン伝導度が高く、また、湿度が低下してもプロトン伝導度の低下にくい(図4のグラフの傾きが小さい)ことがわかる。

【0102】(比較例3)

(13)

23

ブロックポリマー-BP-3 (芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体) の重合  
 ビス (4-クロロフェニル) スルホン 18.2 g、4, 4'-ビフェノール 12 g 及び炭酸カリウム 11.6 g を仕込み、N, N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL を添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃まで昇温し、その温度で 3 時間攪拌してポリマー-e 溶液を調整した。別に、実施例 1 と同様に合成したポリマー-a 63.2 g を N, N-ジメチルアセトアミド 150 mL とトルエン 100 mL に添加して窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃まで昇温し、ポリマー-a の溶液を調整した。ポリマー-a の溶液をポリマー-e 溶液に添加し、170℃で、2 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄しブロックポリマー-BP-3 を得た。得られたポリマーの還元粘度  $\eta_{sp}/c$  は、0.55 であった。

【0103】ブロックポリマー-BP-3 のスルホン化  
 ブロックポリマー-BP-3、1.0 g を 98% 硫酸 100 mL に溶解し、室温で 24 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、ポリマー-BP-3 を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.21 mmol/g (781 g/mol) であった。H-NMR から、疎水性セグメントの重量分率  $W1$  と親水性セグメントの重量分率  $W2$  の比  $W2/W1$  は、0.52 であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、0.66 であった。また、得られた膜の TEM 観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。ポリマー-BP-3 を 20 重量% となるように N, N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延、60℃で 2 時間、140℃で 5 時間減圧乾燥し、膜厚 50  $\mu$ m の BPS-3 膜を得た。この膜を、1N-NaOH 水溶液に、2 時間浸漬し、イオン交換水で 2 回水洗した。さらに、1N-HCl に、2 時間、室温で浸漬後、イオン交換水で水洗を 3 回を行い、洗浄水が中性であることを確認後、乾燥した。この膜のイオン交換容量は 1.22 mmol/g であった。50℃で相対湿度を変化させて測定した BPS-3 膜のプロトン伝導度を表 1 に示す。これをグラフで表せば、図 4 のようになり、実施例 1 及び 2 と比較して各温度でのプロトン伝導度及びその湿度依存性の何れも良くなった。

【0104】(実施例 3)

ブロックポリマー-BP-4 (芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体) の重合  
 ビス (4-クロロフェニル) スルホン 30.3 g、4, 4'-ビフェノール 10 g、ハイドロキノン 5.91 g

24

及び炭酸カリウム 19.5 g を仕込み、ジメチルスルホキシド 150 mL とトルエン 100 mL を添加して窒素気流下、加熱、攪拌した。発生した水をトルエンと共に除去しながら 185℃まで昇温し、その温度で 2 時間攪拌してポリマー-f 溶液を調整した。別に、実施例 1 で合成したポリマー-a 52 g をジメチルスルホキシド 150 mL に溶解し、ポリマー-a の溶液を調整した。ポリマー-a の溶液をポリマー-f 溶液に添加し、173℃で、2 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄しブロックポリマー-BP-4 を得た。得られたポリマーの還元粘度  $\eta_{sp}/c$  は、0.66 であった。

【0105】ブロックポリマー-BP-4 のスルホン化  
 ブロックポリマー-BP-4、1.0 g を 98% 硫酸 100 mL に溶解し、40℃で 16 時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で 2 回、メタノール中で 1 回洗浄し、ポリマー-BPS-4 を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.43 mmol/g (714 g/mol) であった。H-NMR から、疎水性セグメントの重量分率  $W1$  と親水性セグメントの重量分率  $W2$  の比  $W2/W1$  は、0.95 であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、0.51 であった。また、得られた膜の TEM 観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。ポリマー-BPS-4 を 20 重量% となるように N, N-ジメチルアセトアミドに溶解し、ガラス板上に流延、130℃で 30 分、210℃で 30 分乾燥し、膜厚 50  $\mu$ m の BPS-4 膜を得た。この膜を、1N-NaOH 水溶液に、2 時間浸漬し、イオン交換水で 2 回水洗した。さらに、1N-HCl に、2 時間、室温で浸漬後、イオン交換水で水洗を 3 回を行い、洗浄水が中性であることを確認後、乾燥した。この膜のイオン交換容量は 1.43 mmol/g であった。50℃で相対湿度を変化させて測定した BPS-4 膜のプロトン伝導度は、表 1 に示すように、50℃で相対湿度 90% の時のプロトン伝導度  $C_{90}$  と相対湿度 40% の時のプロトン伝導度  $C_{40}$  との関係が、 $\log(C_{40})/\log(C_{90}) = 2.11$  であり、優れた特性を有していた。

【0106】(比較例 4)

ブロックポリマー-BP-5 (芳香族ポリエーテルスルホンブロック共重合体) の重合  
 実施例 3 と同様にしてポリマー-f を調整した。別に、実施例 1 と同様に合成したポリマー-a 89 g を N, N-ジメチルアセトアミド 350 mL とトルエン 100 mL に添加して窒素気流下、加熱、発生した水をトルエンと共に除去しながら 165℃まで昇温し、ポリマー-a の溶液を調整した。ポリマー-a の溶液をポリマー-f 溶液に添加し、170℃で、2 時間攪拌した。溶液を多量の水に投

(14)

25

入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄しブロックポリマーB-P-5を得た。得られたポリマーの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ は、0.61であった。

【0107】ブロックポリマーB-P-5のスルホン化ブロックポリマーB-P-5、10gを98%硫酸100mLに溶解し、40℃で16時間攪拌した。溶液を多量の水に投入し、白色固体を析出させ、ろ別した。得られた固体を熱水中で2回、メタノール中で1回洗浄し、ポリマーB-P-S-5を得た。得られたポリマーのイオン交換容量は、1.04mmol/g (962g/mol)であった。H-NMRから、疎水性セグメントの重量分率W1と親水性セグメントの重量分率W2の比W2/W1は、0.57であった。疎水性セグメントのブロック共重合体全体に対する割合は、0.64であった。また、得られた膜のTEM観察で、相分離構造が見られたことから、ブロック共重合体であることを確認した。ポリマーB-P-S-5を20重量%となるようにN、Nジメチルアセトアミドに溶解し、実施例3と同様に、膜厚50 $\mu$ mのB-P-S-5膜を得た。この膜をのイオン交換容量は1.01mmol/gであった。50℃で相対湿度を変化させて測定したB-P-S-5膜のプロトン伝

26

\*導度は、表1に示すように、50℃で相対湿度90%の時のプロトン伝導度C<sub>90</sub>と相対湿度40%の時のプロトン伝導度C<sub>40</sub>との関係が、 $\text{Log}(C_{40})/\text{Log}(C_{90}) = 2.45$ であり、悪いものであった。

【0108】(実施例4) 燃料電池の製造

1mg/cm<sup>2</sup>白金を担持させた米国エレクトロケム社製ガス拡散電極(面積:25cm<sup>2</sup>)に、ポリマーB-P-S-1の5重量%N、Nジメチルアセトアミド溶液をヘラで塗布、乾燥させた後、吸水させたものを、実施例1で得たB-P-S-1膜を挟み込むように130℃、45kg/cm<sup>2</sup>にて150秒間ホットプレスし、膜/電極接合体を得た。得られた接合体を、米国エレクトロケム社製シングルセルEFC25-02SPの膜/電極接合体と入れ替えてセットし、米国スクリプナ社製燃料電池評価システム890B-100/50、東陽テクニカ製燃料供給装置890-G1を用いて、1.5気圧、セル温度60℃、水素、酸素ガス加湿温度60℃、酸素、水素ガス流量250mL/minの条件で、発電試験を行った。その結果と、併せて、同じ条件で測定した米国エレクトロケム社製シングルセルEF

【0109】

【表1】

相対湿度	プロトン伝導度(S cm <sup>-1</sup> )			Log(C <sub>90</sub> )/ Log(C <sub>40</sub> )	W2/W1
	90%	80%	40%		
実施例1	3.2×10 <sup>-2</sup>	5.3×10 <sup>-3</sup>	8.4×10 <sup>-4</sup>	2.03	0.99
比較例1	2.0×10 <sup>-2</sup>	2.0×10 <sup>-3</sup>	1.5×10 <sup>-4</sup>	2.25	(ランダム)
比較例2	1.8×10 <sup>-2</sup>	2.9×10 <sup>-3</sup>	2.0×10 <sup>-4</sup>	2.82	(ブレンド)
実施例2	5.1×10 <sup>-2</sup>	8.6×10 <sup>-3</sup>	2.3×10 <sup>-4</sup>	2.04	0.75
比較例3	8.2×10 <sup>-2</sup>	9.5×10 <sup>-4</sup>	5.7×10 <sup>-5</sup>	2.51	0.52
実施例3	1.2×10 <sup>-2</sup>	8.0×10 <sup>-4</sup>	8.9×10 <sup>-5</sup>	2.11	0.95
比較例4	9.0×10 <sup>-3</sup>	2.3×10 <sup>-4</sup>	8.8×10 <sup>-5</sup>	2.45	0.57

【0110】

※ ※【表2】

温度	プロトン伝導度(S cm <sup>-1</sup> )			Log(C <sub>120</sub> )/ Log(C <sub>40</sub> )
	50℃	70℃	90℃	
実施例1	3.2×10 <sup>-2</sup>	4.3×10 <sup>-2</sup>	6.5×10 <sup>-2</sup>	1.26
比較例1	2.0×10 <sup>-2</sup>	3.7×10 <sup>-2</sup>	8.1×10 <sup>-2</sup>	1.40

【0111】

【発明の効果】本発明の高分子電解質及び該高分子電解質を用いた高分子電解質膜は、安価で耐久性があり、且つプロトン伝導性に対する湿度及び温度の影響が少なく、燃料電池用に適したものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明において、所定の温度、湿度の条件下で複素インピーダンス測定によりプロトン伝導度を測定した膜測定用治具である。

40 【図2】図2は、実施例1で得られた膜のTEM写真(倍率9万倍)である。

【図3】図3は、比較例1で得られた膜のTEM写真(倍率9万倍)である。

【図4】図4は、実施例1及び2並びに比較例1～3で得られた膜の50℃における相対湿度とプロトン伝導度の関係を示すグラフである。

【図5】図5は、本発明の燃料電池の電池特性を示すグラフである。

(15)

【図 1】

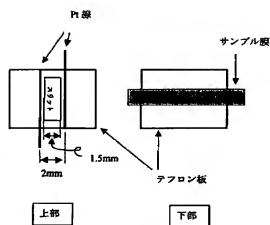


図 1 プロトン伝導度測定器具

【図 4】

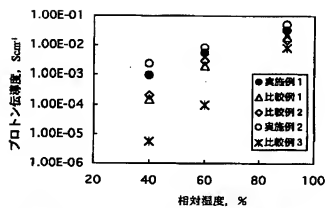
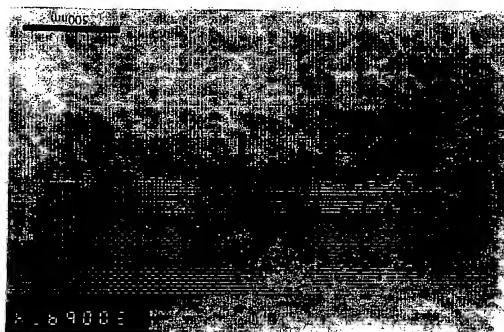


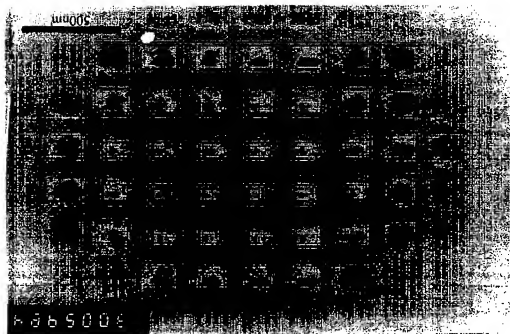
図 4 50℃でのプロトン伝導度と相対湿度との関係

【図 2】



(16)

【図3】



【図5】

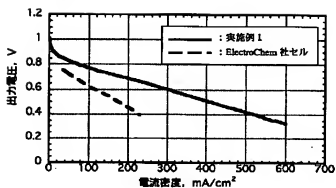


図5 発電特性。  
セル温度 60℃

フロントページの続き

(72)発明者 木内 政行

山口県宇部市大字小串1978番地の96 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CX05 EE18 HH00 HH05

HH06